

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭55—48300

① Int. Cl.
C 11 D 3/14

識別記号

庁内整理番号
7419—4H

③ 公開 昭和55年(1980)4月5日

発明の数 1
審査請求 有

(全 17 頁)

⑥ 粒状洗剤ビルダー組成物

② 特 願 昭53—112195

② 出 願 昭53(1978)9月14日

⑦ 発 明 者 菅原勇次郎
東京都文京区小日向1丁目25番
8号

⑦ 発 明 者 薄井耕一
新発田市大栄町5丁目8番19号

⑦ 発 明 者 小川政英
新潟県北蒲原郡中条町水沢町3
番2号

⑦ 発 明 者 黒崎英昭
新発田市大手町1丁目14番15号

⑦ 発 明 者 今福繁久
新潟県北蒲原郡中条町水沢町3
番2号

⑦ 発 明 者 柳沼幸男
新潟県北蒲原郡中条町関沢69番
2号

⑦ 出 願 人 水澤化学工業株式会社
大阪市東区今橋2の22

⑦ 代 理 人 弁理士 鈴木郁男

明 細 書

1 [発 明 の 名 称]

粒状洗剤ビルダー組成物

2 [特 許 請 求 の 範 囲]

- (1) 1ミクロンよりも小さい一次粒径とCaOとして表わして70g/g以上のカルシウム結合能とを有するアルミノケイ酸アルカリの微粒子と、該微粒子の集合体から成るマトリックス中に介在する水膨潤性乃至は水溶性の介在物質とから成る粒状物であつて、前記介在物質は、該粒状物における細孔半径10.000乃至75.000オングストロームの範囲での細孔容積が0.35cc/g以下となるに十分な量で含有され、且つ前記粒状物は細孔半径2.000乃至7.000オングストロームの範囲での細孔容積が少なくとも0.4cc/g以上を有し、且つ水中に分散したときアルミノケイ酸アルカリの二次粒径4ミクロン以下のものが全体の60重量%以上となるような分散性を有することを特徴とする粒状洗剤ビルダー組成物。
- (2) 前記アルミノケイ酸アルカリの微粒子がA型

ゼオライトに相当するX—線回折像を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(3) 前記アルミノケイ酸アルカリがCaOとして表わして90乃至160g/gのカルシウム結合能を有する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(4) 前記水膨潤性介在物質が水膨潤性粘土類である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(5) 前記水膨潤性乃至は水溶性の介在物質が水膨潤性乃至は水溶性の有機高分子である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(6) 前記水溶性介在物質が水溶性の無機酸塩或いは有機酸塩である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(7) 前記水溶性介在物質が実質上不揮発性の多価アルコールである特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(8) 前記水溶性介在物質がアニオン性、ノニオン性或いは両性の界面活性剤である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(9) 前記水膨潤性乃至は水溶性の介在物質を、粒

状物における細孔半径10,000乃至75,000 Åの範囲での細孔容積が0.3 cc/g以下となるに十分な量で含有せしめる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(IX) 前記介在物質はアルミノケイ酸アルカリビルダー当り0.1乃至20重量%の量で存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(XI) 前記介在物質はアルミノケイ酸アルカリビルダー当り0.3乃至10重量%の量で存在する特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(XII) 前記介在物質が、アルミノケイ酸アルカリに対して(A) 0.01乃至10重量%の不揮発性多価アルコール、(B) 0.1乃至19重量%の水膨潤性の粘土類及び(C) 0.01乃至19重量%の無機酸乃至は有機酸塩或いは界面活性剤から成る特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(XIII) 前記粒状物は噴霧乾燥造粒により得られた粒状物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

8 [発明の詳細な説明]

本発明は、粉立ちがなく流動性に優れており、

- 3 -

本発明者等の提案に係る特開昭53-47408号公報には、スメクタイト族粘土鉱物を酸処理し、得られる活性ケイ酸を更にアルカリ処理してポリケイ酸アルカリとし、このものを用いて結晶性のアルミノケイ酸アルカリを製造すること、及びこの方法で得られるアルミノケイ酸アルカリは1ミクロン(μ)よりも小さい一次粒径と4μ以下の二次粒径とを有し、水中への懸濁安定性に優れており、更に優れた緩衝能を有することが開示されている。

この微粒子ゼオライトは、前述した種々の洗剤ビルダー特性に優れているが、その取扱いや製造の点では未だ或る種の不便を免れない。即ち、このアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーは微粒子であるため、乾燥、移送、包装容器への充填乃至は払出し或いは洗剤成分への配合等に際して著しい粉立ち乃至は粉塵飛散を生じ、作業環境等を汚染しやすいという問題を生じる。また、このアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの微粉末は、一般に流動性に乏しく、例えば貯留缶からの払出しや粉

- 5 -

しかも水中への微粒化分散性に際立つて優れている粒状洗剤ビルダー組成物に関する。

ゼオライトの如きアルミノケイ酸アルカリは優れた硬水軟化用、即ち金属イオン封鎖能を有し、この特性を利用してアルミノケイ酸アルカリを生成させることが古くから知られている。

アルミノケイ酸アルカリは水不溶性の固体微粒子であり、洗剤ビルダーとしての諸作用、例えば金属イオン封鎖能、緩衝能、再汚染防止作用等は、固化ビルダーが洗剤液のような水中に均一且つ一様に分散していればいる程、また単位重量当りの表面積が大であれば大である程顕著に発現されることになる。また、水不溶性の固体ビルダーが水中への分散性に乏しい場合には洗剤物に固体ビルダーが付着してススや洗い性が低下したり、或いは乾燥した洗剤物からビルダー粉末が落ちる、所謂「粉落ち」等のトラブルを生じることになる。

かかる見地からアルミノケイ酸アルカリビルダーとしては、水中に分散させたときの粒径の可及的に微細なものが要求されることになる。

- 4 -

体としての輸送が困難であるという不都合もある。

このような粉塵飛散や流動性不良を改善するため、前述した微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーを噴霧造粒等の手段で粒状化することが考えられるが、この微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーを粒状化したものは、その一次粒径(結晶の粒径)が著しく微細であるにもかかわらず、水中において極めて分散しにくいという致命的な欠点を有することがわかった。

例えば、前述した特開昭53-47408号公報に開示された微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーを噴霧造粒し、この粒状物を攪拌下に水中に懸濁させた場合には、この攪拌操作を長時間行つたとしても、325メッシュ篩上に70重量%にも達する未分散の残渣を生じるのである。この理由は正確には不明であるが、アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの微粒子が水分と熱との影響下に凝結を生じ易く、この凝結が遊離アルカリのバインダー作用で一層促進されることに関連するものと認められる。

- 6 -

本発明者等は、上述した微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーを噴霧造粒等により粒状物とする際、この粒状物中の細孔に水膨脹性乃至は水溶性の充填物質を成る一定の範囲で含有せしめるときには、前記アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの再水分散性に際立つて優れた粒状洗剤ビルダー組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明の目的は、アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの易水分散性及び微粒化分散性に優れた粒状洗剤ビルダー組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、粉立ちがなく、さらさらして流動性に優れており、しかも水中に投下したときには極めて容易に微細化分散し得る微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの粒状物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、嵩容積が小さく、包装乃至は輸送コストを低減させることが可能な粒状洗剤ビルダー組成物を提供することにある。

本発明によれば、1ミクロンよりも小さい一次粒径とCaOとして表わして70 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以上のカル

-7-

寸法、即ち一边の長さとして定義され、一次粒径が1 μ よりも小さいとは、実質上全ての結晶粒子の寸法が1 μ よりも小さいことを意味する。一方、二次粒径とは分散液中の粒子の沈降速度から得られる粒径を意味する。本発明の原料として用いるアルミノケイ酸アルカリの二次粒径は4ミクロン以下のものが全体の60%以上、好ましくは70%以上特に100%であることが分散性の点で望ましい。

アルミノケイ酸アルカリのカルシウム結合能、即ちイオン交換能は、その結晶の違いによつてかなり相違する。種々の結晶性アルミノケイ酸アルカリ(ゼオライト)の理論的イオン交換能は下記A表の通りである。

シウム結合能とを有するアルミノケイ酸アルカリの微粒子の集合体から成るマトリックスと、該マトリックス中の空隙を充填する水膨脹性乃至は水溶性の充填物質とから成る粒状物であつて、前記充填物質は、該粒状物における細孔半径10000乃至75,000オングストロームの範囲での細孔容積が0.3 cc/g 以下となるに十分な量で含有され、且つ前記粒状物は細孔半径2,000乃至7,000オングストロームの範囲での細孔容積が少なくとも0.4 cc/g を有し、且つ水中に分散したときアルミノケイ酸アルカリの二次粒径4ミクロン以下のものが全体の60重量%以上となるような分散性を有することを特徴とする粒状洗剤ビルダー組成物が提供される。

本発明に用いるアルミノケイ酸アルカリの微粒子は、1ミクロンよりも小さい一次粒径と、CaOとして表わして70 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以上、好適には90乃至160 $\mu\text{g}/\text{g}$ のカルシウム結合能を有する。

本明細書において、一次粒径とは、電子顕微鏡で観察されるアルミノケイ酸アルカリ粒子の最小

-8-

第 A 表

ゼオライト	イオン交換能 無水物基準	(ミリ当量/g) 水和物基準
チャバサイト	5	3.9
モルデナイト	2.6	2.3
エリオナイト	3.8	3.1
クリノプロトナイト	2.6	2.2
ゼオライトA	7.0	5.5
ゼオライトX	6.4	4.7
ゼオライトY	5.0	3.7
ゼオライトT	3.4	2.8

上掲第A表から、カルシウム結合能、即ち金属イオン封鎖能の点では、重要な順に、ゼオライトA、ゼオライトX及びゼオライトY型の結晶構造を有するものが好適であることがわかる。

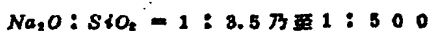
本発明の原料として好適に使用されるアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーは、特開昭53-47408号公報に開示されたものであり、このビルダーは、スメクタイト族粘土鉱物を、少なくとも面指数[001]のX-線回折ピークが実質

-9-

-699-

-10-

的に消失する条件下に酸処理して活性ケイ酸或いは活性アルミノケイ酸を製造し；得られる活性ケイ酸或いは活性アルミノケイ酸を水酸化アルカリ或いは水溶性ケイ酸アルカリで処理して、



特に $1 : 7$ 乃至 $1 : 30$

のモル組成を有するポリケイ酸アルカリ或いはポリアルミノケイ酸アルカリを製造し；このポリケイ酸アルカリ或いはポリアルミノケイ酸アルカリと、追加量のアルミナ成分、アルカリ金属分及び水分を混合して、各成分がゼオライト形成範囲にある均質化された組成物を製造し；次いで上記均質化組成物を加熱して一次粒径が 1μ よりも小さい微粒子ゼオライトを晶出させることにより製造される。

このゼオライトは、前述した粒度特性、カルシウム結合能に加えて、1%濃度の水分散液として0.4規定塩酸で $20 \sim 50 \text{ ml/hr}$ の速度で滴定したとき、該分散液の pH を9.0から6.75に低下させるに必要な塩酸量で表わされる緩衝能(S)

-11-

ミノケイ酸アルカリを中間体として合成したアルミノケイ酸アルカリビルダー（特願昭52-55971号）を用いることができる。

本発明によれば、このようなアルミノケイ酸アルカリの微粒子を、それらが集合したマトリックスから成る粒状物に変換するのであるが、この際このマトリックス中の空隙を充填する水膨脹性乃至は水溶性の充填物質を含有させること、及びこの充填物質を、粒状物における細孔半径 $10,000$ 乃至 $75,000 \text{ \AA}$ の範囲での細孔容積が 0.3 cc/g 以下となるに十分な量で含有せしめることが、微粒子化分散性の点で極めて重要である。

添付図面第1図の曲線Aは、前述した微粒子アルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの噴霧乾燥造粒品について、水銀圧入法で求めた細孔半径-細孔容積の累積分布曲線を示し、曲線Bは従来モレキュラー・シーブとして使用されている粗粒子アルミノケイ酸アルカリの噴霧乾燥造粒品についての同様の細孔容積分布曲線を示す。

これらの細孔容積分布曲線を参照すると、微粒

-13-

特願昭55-48300(4)

が 182 ml/100g 固形分以上であり、更に0.05%の水懸濁液として静置し且つ上澄液層の形成速度から求めた沈降速度が 4 cm/hr 以下であるような懸濁安定性を有するという付加的特性を有しているが、噴霧造粒等の手段で造粒した場合には凝結する傾向が著しく大である。本発明によれば、このような凝結傾向の大なる微粒子アルミノケイ酸アルカリをも、凝立つては微粒子化分散性に優れた粒状組成物とすることができる。

本発明によれば、上に例示した方法で製造されたアルミノケイ酸アルカリ・ビルダー以外にも、前述した要件を満たす限り、その他の方法で製造されたアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーを用いることも可能である。このようなアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの他の例として、シリカ或いはアルミノシリカのヒドロゾル、ヒドロゲル或いはキャセロゲル等のBET比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ或いはアルミノシリカ原料を、前記と同様に、アルカリ処理して得られるポリケイ酸アルカリ或いはポリアル

-12-

ミノケイ酸アルカリの粒状物は粗粒子の粒状物に比して著しく大きな細孔容積を有するばかりではなく、細孔半径 2000 乃至 7000 \AA オンゲストロームの範囲に著しく大きな細孔分布を有することが理解される。

ところが、微粒子アルミノケイ酸アルカリの粒状物を水中に投下し、攪拌を行つても、このアルミノケイ酸アルカリを元の微粒子の形に分散させることは困難であり、例えば後述する実施例1の項の比較例1-7に示す通り、325メッシュ篩上に70重量%にも達する未分散残渣が残るようになるのであつて、このような粒状物におけるアルミノケイ酸アルカリの凝結傾向は、粗粒子アルミノケイ酸アルカリの粒状物の場合には殆んど認められないのである。

これに対して、本発明に従い、微粒子アルミノケイ酸アルカリを粒状化するに際して、成る量の水膨脹性乃至は水溶性の介在物質を共存させると、第2図の曲線C及びDに示す通り、介在物質の添加量からは予想外のオーダーで細孔容積の減少が

-14-

もたらされ、特に細孔半径10,000乃至75,000 Åの範囲内にある細孔容積の減少がもたらされ、しかもこのような介在物質が含有された粒状物は、後述する実施例3の試料番号3〜6、3〜7に示す通り、水中に再分散させたとき、325メッシュ篩が残んどゼロに近くなるような極めて優れた易微粒化分散性を示すのである。

これは真に意外のことである。何となれば、粒状物中に多数の細孔が存在すればする程粒子間の凝集が進んでおらず、またこのような細孔は粒状物の内部迄をも水で早急に浸潤させるに役立つものであり、従つて細孔容積の減少は粒状物を再微粒化分散させるには不適当なものであるというのが従来の常識であるからである。また、一般に微粒粒子から成る粒状物を再微粒化分散させるのに用いる分散剤は、このものが連続相として分散質たる微粒子を被覆する形で存在し、この分散剤が水中に分散するに伴つて分散質たる微粒子をも分散させようとするのが従来の一般的思想である。

これに対して、本発明で用いる水膨潤性乃至は

-15-

で、微粒子アルミノケイ酸アルカリのマトリックス乃至はストラクチュアを破壊するように作用する。このマトリックス乃至はストラクチュアの破壊力は、前述した如く、微粒子アルミノケイ酸アルカリが極めて濃密に集合されていることにより一層大きいものとなる。かかる推定は、本発明の粒状物を水中に投じて観察すると、粒状物の崩壊と嵩の増大とが直ちに生じるといふ事実ともよく符合している。かくして、本発明の粒状ビルダー組成物の易微粒化分散性を説明し得る。

本発明において、介在物質としては、水膨潤性乃至は水溶性の無機乃至は有機の種々の物質が使用され、これらは常態で固体でも、半固体でもよく、また実質上不揮発性であれば液体であつてもよい。勿論、これらの物質はアルミノケイ酸アルカリに対して実質的に不活性でなければならぬことは当然である。かくして、一般に酸性の物質は、アルミノケイ酸アルカリ中のアルカリをアタックするのでその使用を避けるべきである。しかしながら、アルミノケイ酸アルカリの微粒子は一

-17-

水溶性の介在物質は、微粒子アルミノケイ酸アルカリの集合体から成るマトリックス中の空隙を著しく減少させるように作用し、しかもこのものが連続した分散媒相を形成するというよりはむしろ分散質となるような著しく少ない量で前記マトリックス中に含有されているにもかかわらず、微粒子アルミノケイ酸アルカリのマトリックスを、水中において破壊し、このものを水中に微粒化分散させるように作用するのである。

この理由は、正確には不明であるが、次のようなものと推察される。即ち、微粒子アルミノケイ酸アルカリを水膨潤性乃至は水溶性の介在物質と共に水の存在下に造粒すると、この介在物質は何等かの作用、例えば粘着力、凝集力或いは潤滑作用等により、微粒子アルミノケイ酸アルカリがそのまま集合してマトリックス乃至はストラクチュアを形成するよりもはるかにデンス（濃密）に粒子相互が凝集した粒状物を形成する。次いでこの粒状物を水中に投入すると、前記介在物質が先ず吸水し、介在物質の膨脹力乃至は浸透圧等の圧力

-16-

致に遊離のアルカリを包有しているから、この遊離アルカリに見合った量の酸性物質を使用することとは何等差支えない。

このような介在物質の適当な例は次の通りである。

ベントナイト、酸性白土、アルカリ処理モンモリロナイト等の水膨潤性粘土類。

食塩、ボウシロウ、炭酸ソーダ、リン酸ソーダ、重炭酸ソーダ、セスキ炭酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ヘキサメタリン酸ソーダ、ケイ酸ソーダ、メタケイ酸ソーダ、ホウ酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、リン酸カリ、硝酸カリ、アルミン酸カリ、ケイ酸カリ等の無機酸のアルカリ金属塩。

カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルデンプン、アルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、ポリメタクリル酸ソーダ、マレイン酸-ビニルエーテル共重合体、シアノエチル化澱粉或いはその他のゲル化剤等の水溶性乃至は水膨潤性有機高分子。

-18-

シユウ酸ソーダ、クエン酸ソーダ、酒石酸ソーダ、コハク酸ソーダ、エチレンジアミンテトラ酢酸ソーダ、トリニトリロトリ酢酸ソーダ、トルエンスルホン酸ソーダ、2-ビロリドンカルボン酸ソーダ等の有機酸アルカリ塩。

グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ソルビット、マンニット、ペンタエリスリット、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール等の実質上不揮発性の多価アルコール。

脂肪酸ナトリウム、高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、アルキル硫酸エステルナトリウム塩、アルキルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルナフチレンスルホン酸ナトリウム塩、脂肪酸エステルスルホン化物、複環式スルホン化物、脂肪酸アミドスルホン化物、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、脂肪酸-アミノ酸縮合物、ロート油等のアニオン活性

-19-

満足すべき微粒化分散性は期待し得ない。また、2000~7000Åのメデイアム・ボアの細孔容積が0.4cc/gよりも小さいときには、ビルダーとしての特性が低下するので好ましくない。

介在物質の具体的な使用量は介在物質の種類によつても相違するので一概に規定し得ないが、一般的に言つてアルミノケイ酸アルカリビルダー当り、0.1乃至20重量%、特に0.3乃至10重量%の範囲から適当な量を選択するのがよい。例えば、ポリエチレングリコールの如き不揮発性多価アルコールは、比較的少量の使用で、形成されるビルダー粒状物のメデイアムボアの細孔容積を減少させる効果が大である。また、水膨潤性粘土類は、ビルダー粒状物に急速崩壊性を賦与する能力が極めて大きい。更に、水溶性の無機酸乃至は有機酸塩は、アルミノケイ酸アルカリ塩粒子相互の凝結を防止する効果が大であり、粒状物を再分散させると造粒前のビルダー粒子の二次粒径にかなり接近した二次粒径のビルダーを生成する傾向がある。

-21-

剤；或いはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪アミドエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、アルキロールアミド等のノニオン活性剤；ベタイン型活性剤、イミダゾリン型活性剤、スルホン酸型両性界面活性剤、アラニン型両性活性剤等の両性界面活性剤。

これらの水膨潤性乃至は水溶性の介在物質は単独でも或いは2種以上の組合せでも使用し得る。本発明の最も好適な態様では、前述した水膨潤性の粘土類、不揮発性多価アルコール及び水溶性の無機酸或いは有機酸塩の組合せを使用する。

上述した介在物質は、細孔半径10.000乃至75000Åの範囲での細孔容積、即ちマクロポアの細孔容積が0.35cc/g以下、特に0.3cc/g以下となるように、含有せしめる。即ち、このメデイアムボアの細孔容積が上記範囲を越えると、

-20-

かかる見地から、本発明においては、微粒子アルミノケイ酸アルカリに対して、(A) 0.01乃至10重量%の不揮発性多価アルコール、(B) 0.1乃至10重量%の水膨潤性の粘土類及び(C) 0.01乃至10重量%の無機酸乃至は有機酸塩或いは界面活性剤を含有せしめることが好ましい。

粒状洗剤ビルダー組成物の製造は、アルミノケイ酸アルカリビルダー及び水膨潤性乃至は水溶性の介在物質を含有する水性分散物を調製し、それ自体公知の手法で造粒することにより容易に行われる。

造粒は、噴霧乾燥造粒法により最も容易に行われ、例えば前述した水性分散液を、ノズル、回転円板、回転円筒ノズル等を通して乾燥雰囲気中に飛散させることにより容易に行われる。水性分散液の固形分濃度は1乃至80%の範囲とすることができ、水性分散液としては、製造されたばかりのアルミノケイ酸アルカリビルダーの尹過ケーキやその水洗スラリー等を用いることができ、この場合には、造粒と同時に製品の乾燥も同時に行われ

-22-

るという利点もある。介在物質の添加は、噴霧前の任意の段階で行なうことができ、水溶性介在物質の場合には、格別の混和手段は必ずしも必要ではない。また、水膨潤性の介在物質の混和も、攪拌のような比較的簡単な手段で十分に行ない得るが、所望によつては湿式共粉碎あるいはニーダー混練のような手段も使用し得る。

また、水分含有量の比較的少ない混和物を用いて、転動造粒法、振動造粒法、押出造粒法、流動造粒法、解砕造粒法等により粒状物を製造することもでき、これらの造粒法ではアルミノケイ酸アルカリ・ビルダーの湿潤ケーキのみならず、乾燥微粉末をも用いることができる。勿論、形成される粒状物が湿潤されている場合には、乾燥を行なう。

本発明の粒状ビルダー組成物は、水中に分散したとき、アルミノケイ酸アルカリの二次粒径4ミクロン以下のものが全体の60重量%以上、特に90重量%以上となるような優れた微粒化分散性を有しており、更に粉塵の飛散がなく、流動性も

-23-

EDTA 溶液を用いて滴定しF液中のCaO濃度を求める。又、一方粉末上記試料約2gを直示天秤にて精秤し白金ルツボに入れ下からブンゼンバーナーで800℃以上に20分焼成しこの減量を測定しておく。

下記式によつてカルシウム結合能(CaO%/g)が算出される。

$$\text{カルシウム結合能 (CaO\%/g)} = \frac{300 - 56BF}{I.L./100}$$

B : M/100 EDTA溶液滴定量(ml)

F : M/100 EDTA溶液フアクター

I.L. : 800℃以上での灼熱減量%。

一次粒子径の測定法

本明細書において、各試料の一次粒子径とは各粒子がよく分散された状態で電子顕微鏡を用いて直接測定したときの立方体状粒子の一边の長さをいう。測定法は下記の通りである。試料微粉末の適量をガラス板上にとり、試料とほぼ等容積のパラフィンワックスまたはワセリンを加えて、ステンレス製小型スパーテルで良く練り合わせ、更に

-25-

特開 昭55-48300(7)

優れており、取扱いも容易であるという利点を有している。

本発明を次の例で説明する。

尚、本明細書において、各種特性の測定は次の方法によつた。

カルシウム結合能の測定法

硬水原液をCaOとして300mg/L(D.H. 30)の濃度になるようにカルシウム含有溶液を調製した。このカルシウム含有溶液500mlを1Lビーカーに採取し、20℃に液温を調節し、順粒状ゼオライトを200 mesh (Tyler 標準) 上でヘケを用いて通過させたものを0.500gr 定重量直示天秤にて精秤し、これをこのカルシウム含有溶液中に投入する。マグネチックスターラーにて攪拌(120rpmで10分)して試料にカルシウムイオンの交換を行つた後、No.6のF紙にてF通し、このF液10mlを正確に採取し、1オン交換水で希釈し約50mlとなしこれに8N KOH 4ml添加してpHを12となし、5% KCN 数滴添加後NN指示薬0.1grを添加しM/100

-24-

エタノールを少量添加して、ガラス板上で充分に混練する。これを電顕測定用メツシユ上にとり、エタノールに浸漬して、パラフィン等を溶出し、60~70℃の乾燥器中で1時間乾燥しエタノールを揮散させる。

常法により、電子顕微鏡の直接倍率1,000~2,000倍、写真引伸し倍率10倍の条件にて操作し視野を変えて4枚の一次粒子測定に適した10,000~20,000倍の電顕写真像を得る。視野中の立方体状粒子像の中から代表的な粒子6個を選んで、スケールを用い各立方体状粒子像の辺の中でなるべく視野面(メツシユ面)に平行とみなされる一边の長さを測定して本明細書実施例中の一次粒子径として表示した。

325 mesh (Tyler 標準) 微分盤の測定法

噴霧乾燥した試料を15g(無水物換算)づつ秤量し、脱イオン水を加えて300mlにしたのち、実験用攪拌機(東京理化学工業ヘイスターラーHI-15)を用いて500rpmで10分間攪拌した後被攪拌スラリーをTyler標準の325 mesh

-26-

に移しとり、筒上の残量を105~110℃の恒温乾燥器中で乾燥する。乾燥後試料重量を秤量し325 mesh 残分重量を求め、採取した試料重量で除した値を100倍しパーセントで表わした。又、325 mesh 通過のゼオライト懸濁液は二次粒子径の測定のとこで使用する。

二次粒子径の測定法

本明細書実施例中の二次粒子径が4μ以下とは下記の粒度分布測定法で求めた最大粒径が4μ以下であることを意味する。PSA-2型日立製光定速迅速粒度分布測定法を使用した。本測定法は液体中に粒子を懸濁させ、これを攪拌して、粒子を均一に分散させる。分散した粒子は時間の経過とともにストークスの法則に従って沈降し、粒径の相異により液中に粒子の濃度分布を生ずる。この原理を利用し一定時間後に光学的にこの粒子濃度分布を測定し、その状態を光電変換により記録させる方法である。

測定法は以下の通りである。

すでに325 mesh 残分量の測定法のとこで

-27-

対数変換スケールにてlog Iを読み取る。これより所定の計算紙により粒度分布を算出する。

懸濁安定性の測定法(沈降性 cm/hr)

予め噴霧乾燥した試料の水分を測定する為、

110℃恒温乾燥器中で2時間乾燥し、その減量から水分を測定しておく。この水分を知つた上で無水物換算で0.500 grになる様に試料を精密天秤にて秤量し、1000 ml(±1 ml)のイオン交換水(20±2℃)に投入しジャーテストにて120 rpmで5分間攪拌し懸濁せしめる。この時の懸濁濃度0.05%である。

ジャーテストで5分間攪拌したのち直ちに高さ22.5 cm直径2.6 cmの100 ml用メスシリンダーに100 mlの標線まで(底から100 mlの標線までの高さは18.7 cm)懸濁液をすみやかに流しこむ。次いで流しこみ終つてから30分後の上澄液層の高さ(cm)を測定しこの値を2倍して懸濁安定性(沈降性)(cm/hr)とした。

嵩密度の測定法

噴霧乾燥した試料を110℃恒温乾燥器中で2

-29-

特開昭55-48300(B)

述べた様に325 mesh 通過のゼオライト懸濁液を試料とする。この試料5 mlを投付試験管(容量10 ml)に採取しこれに0.1%ヘキサメタリン酸ソーダ溶液を5 ml投入する。ヘキサメタリン酸ソーダ溶液に試料を良く分散させる為に手でこの試験管を良く振盪する。

この分散した試料を測定用セル(高さ8.5 cm、横2.0 cm、巾2.0 cm)に移しかえ装置にセットしてからカキマゼ器で良くかき混ぜ静置と同時にストプウォッチを作動させて粒度分布曲線を描かせ曲線の形とだいたいの測定時間を調べる。これは一定の標線まで正確に水を加えないと曲線の頂上部がみだれ、正確な値が得られないために行う。これにより十分な曲線が得られることがわかれば自動記録計を作動させ粒度分布曲線を描かせる。この時の測定時間及びその液面における溶液の密度と粘度をあらかじめ計算された表より読み取つておく。又所定の計算紙によりその試料の粒子直径を算出する。その後記録された曲線をその粒子直径で等分し曲線上の等分点の透過光強度を読み、

-28-

時間乾燥後デシケーターに入れ室温まで放冷したものを嵩密度測定用試料とした。本法は鉄シリンダー法と呼ばれているもので、後述の鉄製シリンダーならびにプランジャーを用いる。清浄なシリンダーにプランジャーを正しく自然落下させ、上部の寸法(H_0)を読む(1/10 mmまで読む)。

この試料面に達するまでの時間は5秒間を原則とする。プランジャーが試料面に達したならば指にてプランジャーを軽くささえて1回転させ、プランジャーを良くなじませてこの操作を終る。

その後5分間静置し、プランジャー上部の突出部の寸法(H)を読み、次式により嵩密度($B.D.$)を算出する。

$$B.D. = \frac{S}{(H-H_0) \times 3.8}$$

$B.D.$: 嵩密度

H_0 : 試料の充填前におけるプランジャーの突出部の長さ(cm)

H : 試料存在におけるプランジャーの突出部の長さ(cm)

-30-

S : 試料の重量 (g)

ただし、プランジャーとシリンダーの規格は以下の通りである。

プランジャー	重量	190g
	外径	21.80 ± 0.05 mm
	高さ	115.0 mm
	空洞で材質は鉄	
シリンダー	内径	22.00 ± 0.05 mm
	高さ	100.0 mm (シリンダー内部の底から)

安息角の測定法

噴霧乾燥した試料を105℃恒温乾燥機中で2時間乾燥し、その後ブシケーターに入れ室温まで放冷したものを測定用試料とした。

直径10cm、全長10cm、足の長さ1cmおよび足の先端直径2.0cmのロートをロートの足の先端が下のガラス板上より10cmの高さに固定する。試料100gをこのロートに投入し、ロートの先端から試料を流し（出難い場合は振動を与える）

-31-

本実施例にて水への分散性に優れた粒状洗剤ビルダー組成物について述べる。

本例に述べる原料合成ゼオライトとしては特開昭53-47408号公報の実施例1に記載された方法に基づいて製造された結晶性ゼオライトであつて、結晶を製造したのち戸過水洗したケーキを用いた。

上記ゼオライト結晶はA型ゼオライトと同一のX線回折像を有しており、その微粉末は1μmよりも小さい一次粒径と水に分散せしめた時の二次粒径が4μm以下の粒子から成つており、カルシウム結合量は160CaO% (無水換算) を有しておりそのまま乾燥して得た粉末の1%懸濁液のpHは10.7である。又鉄シリンダー法による嵩密度は0.38cc/gであり直接上記ケーキをスラリー化せしめ噴霧乾燥して得られる顆粒状製品は、洗剤製造時に洗剤中に配合する際に通常の攪拌操作では微粒子状に分散し難い傾向が認められていた。本実施例では上記欠点を改善する目的から行なつたので以下に詳記する。

-33-

特開 昭55-48300(9)

円錐状に山になつたその角度を測定して安息角とした。

細孔容積の測定法

水銀圧入による細孔容積の測定法で行つた。

装置はCarlo Erba社製Mercury Pressure Porosimeter (AG-65)を使用した。

110℃恒温乾燥機中で2時間乾燥したものを試料とする。この試料を0.100g秤量し、Dilatometer (試料容器) に入れ室温で1時間脱気を行なう。

脱気終了後水銀を容器内に導入し大気圧にもどす。この操作により試料内の細孔には大気圧がかかり水銀は7.5μmの細孔内まで圧入することが出来る。その後水銀の細孔内へ圧入する圧力を高め絶対圧で1000kg/cm²で細孔半径75Åまで水銀を圧入する。

水銀の圧入圧力に対応して水銀の圧入される細孔半径が計算され、又水銀圧入量から試料の細孔容積が求まる。

実施例 1

-32-

前述のゼオライトケーキ500g (含有水分60%) に対して市販ベントナイトを固型分に対して0.5、1、3、5、10及び20重量パーセント添加し、乳鉢にて十分に混合したのち、指手にて直径2~1.5mmのダンゴ状にまとめたのち105℃の恒温乾燥機を用いて乾燥した。ここで得た乾燥粒は硬く、粒子表面から粉化する現象は認められなかつた。このものを水中に投入したところ水中で微細に崩壊する現象が認められ、ガラス鉢にて軽く攪拌すると水中に懸濁分散することが判つた。

これに対しベントナイトを添加しないで作成した粒子は水中にて崩壊する現象並びに攪拌時に懸濁分散する現象はみとめられなかつた。さらに上記各々の粒子を水銀圧入法による細孔半径2000~7000Å (オングストローム) の細孔容積 (cc/g) の測定結果、同法による細孔半径10,000~75,000Åの細孔容積 (cc/g) の測定結果、水に懸濁した時の二次粒子径4μmより小さい粒子の含有量 (重量%)、カルシウム

-34-

結合能 (mg/g)、懸濁安定性、嵩密度 (g/cc)、
 325 mesh 篩残流量 (重量パーセント)、安息
 角 ($^\circ$) 及び電子顕微鏡による結晶粒子径 (μm) の
 各々について測定した結果を第 1 表に示す。

-35-

第 1 表

試料番号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8 市販セライト (A)	1-9 市販セライト (B)
添加した分散剤 (%)	ベトナイト 0.5	ベトナイト 1.0	ベトナイト 3.0	ベトナイト 5.0	ベトナイト 10	ベトナイト 20	無添加	-	-
粒子径 (μm)	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400
細孔半径 2000~7000Å の細孔容積 (cc/g)	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5	0.45	0.95	0.25	0.13
細孔半径 10000~75000Å の細孔容積 (cc/g)	0.18	0.15	0.15	0.10	0.08	0.08	0.40	0.37	0.80
安息角 ($^\circ$)	53	53	55	55	55	55	53	-	-
水に懸濁した時の二次粒子 径 4 μm 以下の粒子含有量 (%)	62	65	70	70	90	95	30	50	50
電子顕微鏡による 結晶粒子径 (μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
1% 懸濁液の pH	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.9	11.0
カルシウム結合能 (CaO mg/g)	162	162	162	160	150	145	165	120	70
嵩密度 (g/cc)	0.42	0.42	0.42	0.41	0.41	0.40	0.43	0.44	0.45
325 mesh 篩残流量 (重量%)	38	35	30	30	10	5	70	50	50
懸濁安定性 (沈降性 cm/hr)	0.6	0.5	0.4	0.4	0.3	0.2	2.5	37	40

-36-

-706-

上記結果からベントナイトを添加してダンプ状にまとめ得た粒子の水中における分散性は極めて良好であることが理解される。

実施例 2

本実施例にて用いたと同様のゼオライトケーキに対して酸性白土及びアルカリ処理した酸性白土（酸性白土に NaOH 又は Na_2CO_3 その他のアルカリを固形分に対して0.1～10%添加したもの）を固形分に対して5重量パーセント添加して得たゼオライトスラリーを噴霧乾燥機を用いて顆粒状製品を製造した。この顆粒状の乾燥品はその粒子径がほぼ200～300 μm の球状品が大部分であり、小粒径で50 μm 及び大粒径で1000 μm 程度の球状品を含んでいる。以下に上記粒状洗剤ビルダー組成物に関して粒子径（ μm ）、水銀圧入法による細孔半径2000～7000 \AA の細孔容積（ cc/g ）、同法による細孔半径10000～75000 \AA の細孔容積（ cc/g ）、安息角 $^\circ$ 、かさ密度水に懸濁した時の二次粒子径（ μm ）4 μ 以下の粒子の含有量（重量%）電顕による結晶径

-37-

（ μm ）、1%懸濁液の pH 及びカルシウム結合能の各々について測定した結果について以下第2表に示した。

第 2 表

試料番号	2-1 酸白に Na_2CO_3 を3% 添加したもの	2-2 酸白	比較例 2-3 無添加
粒子径（ μm ）	170～400	170～400	170～400
細孔半径2000～7000 \AA の細孔容積（ cc/g ）	0.5	0.48	0.92
細孔半径10000～75000 \AA の細孔容積（ cc/g ）	0.1	0.1	0.4
安息角（ $^\circ$ ）	50	50	50
水に懸濁したときの二次粒子径4 μm 以下の粒子含有量（%）	70	70	35
電子顕微鏡による一次粒子径 （ μm ）	0.4～0.6	0.4～0.6	0.4～0.6
1%懸濁液の pH	10.7	10.7	10.9
カルシウム結合能（ CaO mg/g ）	162	160	165
かさ密度（ g/cc ）	0.43	0.44	0.43
325 mesh 篩残量（%）	30	30	65
懸濁安定性	1.0	2.5	10.2

実施例 8

本実施例にて特開昭51-121795の実施例1に記載された方法に基づいて製造された結晶性のゼオライト(A型)の水洗ロ通ケーキを用いて市販ペントナイト及び界面活性剤としてラウリン酸ソーダ、リニア型アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルファオレフィンスルホン酸ソーダ及びポリエチレングリコールを可溶性塩として硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム及びトリポリリン酸ナトリウム各々添加した場合について説明する。市販ペントナイトは固型分に対して3重量パーセント添加しさらに界面活性剤としては各々0.5重量パーセント添加した。以下に実施例2と同様に各々の物性を測定し第3表に結果を示した。

-39-

第 3 表

試料番号	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
添加した分散剤	ペントナイト ラウリン酸 ソーダ	ペントナイト LAS	ペントナイト AOS	ペントナイト PEG	ペントナイト 硫酸ナトリウム	ペントナイト A*	ペントナイト B*	ペントナイト C*	ペントナイト リン酸 ソーダ	ペントナイト Na ₂ CO ₃
粒子径 (μm)	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400	150~400
細孔半径2000~7000Å の細孔容積 (cc/g)	0.5	0.55	0.55	0.5	0.45	0.54	0.52	0.45	0.55	0.55
細孔半径10000~75000Å の細孔容積 (cc/g)	0.23	0.23	0.21	0.18	0.18	0.19	0.22	0.2	0.21	0.23
安息角 (°)	50	55	55	55	50	58	56	56	55	50
水に懸濁した時の二次粒子 径4 μm以下の粒子含有量 (%)	95	95	95	95	90	98	99	92	90	91
電子顕微鏡による結晶 粒子径 (μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
1%懸濁液のpH	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
カルシウム結合能 (mg/g)	155	150	153	152	152	155	155	155	155	155
嵩密度 (g/cc)	0.42	0.43	0.42	0.44	0.42	0.41	0.40	0.42	0.42	0.42
325 meshフルイ残量 (重量%)	5	5	5	5	10	1以下	1以下	8	10	9
懸濁安定性	0.6	0.5	0.4	0.5	0.6	0.4	0.3	0.5	0.6	0.6

- * A ソルビタンモノステアレート
 B ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート
 C ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

-40-

-708-

実施例 4

実施例2で示したと同様にゼオライトの固形分40%スラリー100kgにゼオライトに対して芒硝、炭酸ソーダ、りん酸ソーダ及び重曹を無水物換算で0.5重量%各々添加し良く混合分散後噴霧乾燥して試料とした。

試料番号を順次④-1、④-2、④-3、④-4とした。以下第4表に前述の実施例と同様に各々の物性を測定した結果を示す。

-41-

第 4 表

	④-1	④-2	④-3	④-4
粒子径 (μm)	170~400	170~400	170~400	170~400
細孔半径 2000~7000Å の細孔容積 (α/g)	0.68	0.65	0.62	0.68
細孔半径 10000~75000Å の細孔容積 (α/g)	0.3	0.28	0.29	0.3
安息角 ($^{\circ}$)	55	58	53	50
水に懸濁したときの二次粒径 4 μm 以下の粒子含有量 (%)	66	65	70	75
電子顕微鏡による結晶径 (μm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
1%懸濁液の pH	10.8	10.7	10.8	10.7
カルシウム結合能 CaO mg/g	162	165	160	163
嵩密度 (g/α)	0.45	0.46	0.43	0.43
懸濁安定性	0.4	0.4	0.4	0.4

-42-

-709-

実施例 5

実施例4で示したと同様にゼオライトの固形分40%スラリー100gにゼオライトに対して界面活性剤を0.5重量%添加し良く混合後噴霧乾燥して試料とした。

界面活性剤としてはLAS、AOS、ステアリン酸ソーダ、ラウリン酸ソーダ及びPEGを使用した。試料番号は順次⑤-1、⑤-2、⑤-3、⑤-4、⑤-5とした。以下第5表に各物性値の測定結果を示す。

-43-

第 5 表

試料番号	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
添加した分散剤 (重量%)	LAS 0.5	AOS 0.5	ステアリン酸ソーダ 0.5	ラウリン酸ソーダ 0.5	PEG 0.5	AOS 5.0	LAS 10.0
粒子径 (μm)	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400
細孔半径2000~7000Å の細孔容積 (α/g)	0.72	0.69	0.77	0.75	0.68	0.5	0.5
細孔半径10000~75000Å の細孔容積 (α/g)	0.22	0.21	0.18	0.18	0.19	0.15	0.12
安息角 ($^{\circ}$)	53	55	50	50	52	55	58
水に懸濁した時の二次粒子径 4 μm 以下の粒子含有量 (重量%)	72	67	65	69	72	90	95
電子顕微鏡による結晶 粒子径 (μm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
1%懸濁液のpH	10.7	10.8	10.8	10.8	10.8	10.7	10.7
カルシウム結合能 (CaO 当/g)	158	158	159	160	160	152	148
嵩密度 (g/α)	0.45	0.43	0.45	0.44	0.47	0.43	0.42
325 mesh 篩残量 (重量%)	28	33	35	31	28	10	5
懸濁安定性	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3

-44-

-710-

実施例 8

実施例 2 で示したと同様にゼオライトの固形分 40% スラリー 100kg にゼオライトに対して芒硝と LAS (試料番号 6-1) を 0.5 重量% ずつ加えてよく混合分散させ噴霧乾燥して試料とした。同様に芒硝とステアリン酸ソーダ (試料番号 6-2)、リン酸ソーダと LAS (試料番号 6-3)、リン酸ソーダとステアリン酸ソーダ (試料番号 6-4)、P.E.G. と炭酸ソーダ (試料番号 6-5)、P.E.G. と芒硝 (試料番号 6-6) を行つた。試料番号を ⑥-1、⑥-2、⑥-3、⑥-4、⑥-5、⑥-6 とした。以下第 6 表に各物性値の測定結果を示す。

-45-

第 6 表

	⑥-1	⑥-2	⑥-3	⑥-4	⑥-5	⑥-6
粒子径 (μm)	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400	170~400
細孔半径 2000~7000Å の細孔容積 (α/g)	0.57	0.58	0.55	0.56	0.57	0.57
細孔半径 10000~75000Å の細孔容積 (α/g)	0.28	0.26	0.3	0.28	0.27	0.28
安息角 ($^{\circ}$)	52	53	53	52	52	52
水に懸濁したときの二次粒径 4 μm 以下の粒子含有量 (%)	75	76	77	76	76	76
電子顕微鏡による結晶径 (μm)	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
1% 懸濁液の pH	10.7	10.8	10.7	10.8	10.8	10.8
カルシウム結合能 (CaO 当量/g)	160	160	160	160	160	160
嵩密度 (g/α)	0.45	0.44	0.45	0.45	0.45	0.44
325 mesh 篩通過量 (%)	25	24	23	24	24	24
懸濁安定性	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

-46-

-711-

4〔図面の簡単な説明〕

第1図は微粒子アルミノケイ酸アルカリの粒状物(A)及び粗粒子アルミノケイ酸アルカリの粒状物(B)の累積細孔容積分布曲線であり、

第2図は本発明による粒状洗剤ビルダー組成物の累積細孔容積分布曲線である。

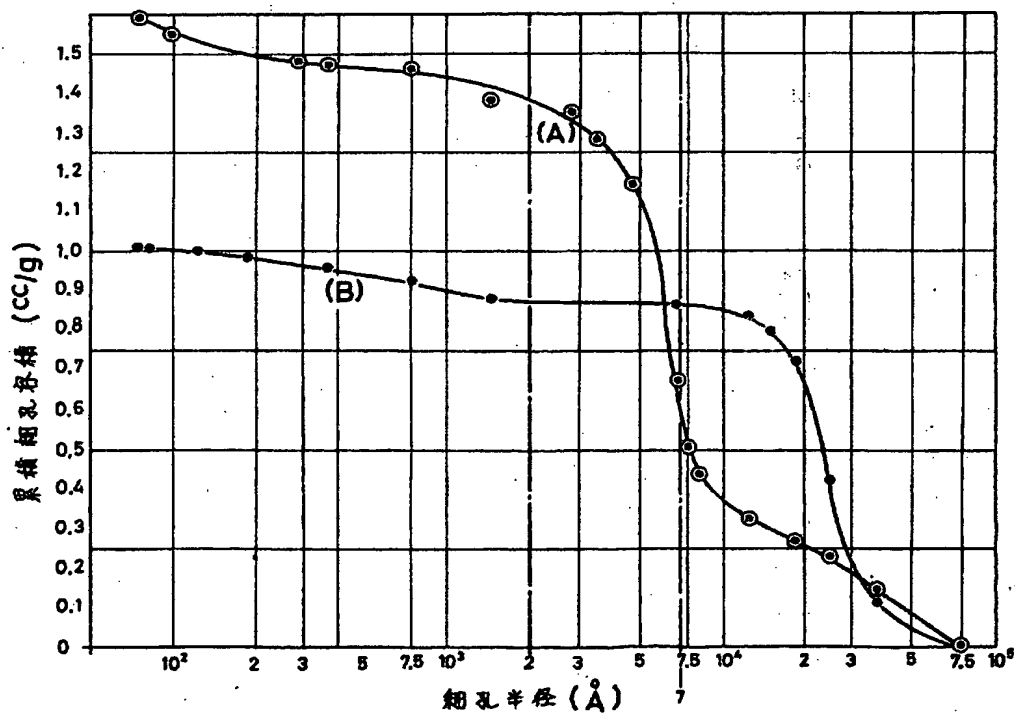
出 願 人 水澤化学工業株式会社

代 理 人 弁 理 士 鈴 木 郁 男



-47-

第 1 図



第 2 図

